Ein Beitrag zur Kenntnis hochmolekularer Säuren aus Montanwachs-Raffinat.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Fritz Eggert

aus Halle (Saale).

Referent:
Geh. Regierungsrat Prof. Dr. D. Vorländer.

Halle a. S.
Schlesingersche Buchdruckerei
1927

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner Mutter
und dem Andenken meines Vaters.

Ein Beitrag
zur Kenntnis hochmolekularer Säuren
aus Montanwachs-Raffinat.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium der Montanwachsfabrik Völpke der Hugo Stinnes-Riebeck-Montan- und Oelwerke, A.-G. Der Direktion der chemiſchen Abteilung ſpreche ich für das freundliche Entgegenkommen meinen ergebenſten Dank aus. Bei der Ausführung meiner Unterſuchungen wurde ich von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Vorländer, Halle, und Herrn Betriebsleiter Dr. Bohne, Völpke, in liebenswürdiger Weise unterſtützt, und es iſt mir eine angenehme Pflicht, genannten Herren auch an dieſer Stelle beſtens zu danken.

Dieſe Diſſertation beſteht aus einem Teildruck und enthält nur den experimentellen Teil der geſamten Arbeit.

Inhalt.

I. Unterſuchung des Ausgangsmaterials . . — 7
II. Darſtellung des Methyleſters . . . . . — 8
III. Fraktionierte Deſtillation des Methyleſters 8—12
IV. Regeneration der Säuren aus den einzelnen Eſterfraktionen . . . . . 12—13
V. Molekulargewichtsbeſtimmung der einzelnen Säuren . . . . . 13—15
VI. Verſuche zur weiteren Aufſpaltung der Säure $C_{26}H_5O_2$ . . . . . 15—17
VII. Verſuche zur weiteren Aufſpaltung der Säure $C_{27}H_{54}O_2$ . . . . . 17—18
VIII. Derivate der Säure $C_{25}H_{50}O_2$ . . . . . 18—20
IX. Derivate der Säure $C_{26}H_{52}O_2$ . . . . . 20—22
X. Derivate der Säure $C_{27}H_{54}O_2$ . . . . . 22—23

Experimenteller Teil:

I. Untersuchung des Ausgangsmaterials.

Den Untersuchungen lag ein besonders helles Wachs zu Grunde, das nach dem oben angegebenen Fabrikationsverfahren hergestellt war. Zur Entfernung neutraler Verunreinigungen war es außerdem aus Benzol umkristallisiert und in einer Filterpresse kalt abgepreßt worden. Es war weiß bis gelblich-weiß und schmolz bei ca. 80—81°. Es war in Alkohol, Benzol, Eisessig, Essigester, Methylalkohol in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes wurde das Wachs in alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ normaler alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator titriert. Bei dieser wie allen folgenden Titrationen wurde die abgewogene Substanzmenge (ca. 0,5 g) in 100 ccm Alkohol gelöst und gleichzeitig in einer Blindprobe der Säuregehalt des Lösungsmittels bestimmt und in Abzug gebracht.

Von dem Wachs verbrauchten:

1) 0,5286 g . . . . . 12,05 ccm KOH (f 0,1024)
2) 0,4828 g . . . . . 10,9 „ „ „

Daraus errechnen sich scheinbare Äquivalentgewichte von

1) 428,4
2) 432,9

Das Wachs enthielt keinen Ester, wohl aber noch geringe Mengen neutraler Verunreinigungen, die durch Extraktion mit Petroläther aus dem Kalisalz entfernt werden konnten. 10 g Wachs wurden gelöst in 150 ccm Alkohol und mit 2 g Ätzkali mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde das Salz getrocknet und im Soxlethapparat mit Petroläther sechs Stunden extrahiert. Der Petroläther hinterließ nach dem Verdampfen ca. 0,2 g einer neutralen bräunlichen Substanz, die bei 52 - 60° schmolz. Beim weiteren Extrahieren mit Petroläther und dann mit Benzol konnte kein Extrakt mehr gewonnen werden.

II. Darſtellung des Methyleſters.

Von dieſem Wachs wurde der Methyleſter dargeſtellt, der im Vakuum der fraktionierten Deſtillation unterworfen werden ſollte. Das Wachs wurde zunächſt von den letzten neutralen Verunreinigungen befreit durch Extraktion ſeines Magneſiumſalzes. In Anteilen von 200 g wurde es auf Waſſer aufgeſchmolzen und mit einer wäſſrigen Suspenſion von 20 g Magneſiumoxyd unter ſtarkem Rühren verſetzt; nach einſtündigem Kochen wurde das Waſſer von dem ausgeflockten Magneſiumſalz dekantiert, die Maſſe getrocknet, gepulvert und im Trockenſchrank bei 100° vollkommen getrocknet. Die Extraktion mit Gaſolin wurde in Portionen von 100 g im Soxleth vorgenommen.

Das ſo gereinigte Magneſiumſalz wurde dann in größeren Anteilen in einem mit Rührwerk und Rückflußkühler verſehenen geräumigen Rundkolben in Methylalkohol ſuspendiert. In die kochende Suspenſion wurde unter Rühren ſo lange trockenes Salzſäuregas eingeleitet, bis ſich der entſtandene Eſter auf dem mit Salzſäure geſättigten Methylalkohol als helles Oel abſchied. Dann wurde bis zum Erkalten weitergerührt, ſodaß das Reaktionsprodukt zu feſten Tröpfchen erſtarrte und von dem Methylalkohol durch Abſaugen getrennt werden konnte. Durch mehrmaliges Umſchmelzen auf Waſſer wurde es von Salzſäure, Chlormagneſium und Methylalkohol befreit und ſchließlich durch einen Heißwaſſertrichter filtriert. Der ſo gewonnene Methyleſter ſchmolz bei 65—66°; er löſte ſich in Aethylalkohol, Benzol und Eſſigeſter in der Hitze leicht, in der Kälte ſchwer und war in heißem Methylalkohol ſchwer, in kaltem ſehr ſchwer löslich.

Im ganzen wurden auf die beſchriebene Weiſe 1500 g Eſter dargeſtellt.

III. Fraktionierte Deſtillation des Methyleſters.

Die Deſtillation des Methyleſters wurde in einem Claiſen-Kolben vorgenommen, deſſen Abgangsrohr vermittelſt einer Spinne mit drei Vorlagen ohne Unterbrechung des Vakuums verbunden werden konte. Das Vakuum wurde erzeugt durch eine Pfeiffer'ſche Oelrotationspumpe. Die Kapillare des Deſtillierkolbens wurde mit Kohlenſäure aus einem Kipp'ſchen Apparat geſpeiſt, da es ſich bei früheren Verſuchen gezeigt

hatte, daß beim Rühren mit Luft der Eſter Zerſetzungen erleiden kann. Um das Deſtillat bis zum Abtropfen in die Vorlagen flüſſig zu erhalten, wurden das Deſtillationsrohr des Claiſen-Kolbens und die Abgangsrohre der Spinne mit einem Nickelin-Widerſtandsdraht elektriſch geheizt. Der Draht wurde eingeführt durch den ſeitlichen Anſatz der Spinne und trat aus dem Deſtillationsrohr des Claiſen-Kolbens aus einem zu dieſem Zwecke angebrachten kleinen Anſatz heraus; die Enden wurden im Glasrohr eingeſchmolzen, die durch ein Stück Vakuumſchlauch mit den betreffenden Anſätzen luftdicht verbunden werden konnten. Die Temperatur des Heizdrahtes konnte durch einen Lampenwiderſtand reguliert werden. Der Claiſen-Kolben befand ſich in einem Pechbade, das zur Erreichung einer möglichſt gleichmäßigen Temperaturſteigerung mit einem Blechmantel umgeben war.

Da der Methyleſter der eigentlichen Montanſäure ($C_{29}H_{58}O_2$) unter einem Druck von 0,02 mm Queckſilber bei 265° ſiedet, wurden nur die bis 250° unter demſelben Drucke ſiedenden Fraktionen aufgefangen.

Beim erſten Gang der fraktionierten Deſtillation wurde der Kolben jedesmal mit 200 g des rohen Eſters gefüllt und in den drei Vorlagen jeweils die bis 230°, 240° und 250° ſiedenden Anteile aufgefangen, der Kolbenrückſtand, der über 250° ſiedete, nicht weiter deſtilliert. Nachdem ſo ſieben Deſtillationen mit insgeſamt 1400 g Eſter durchgeführt waren, ergaben ſich in den einzelnen Fraktionen folgende Mengen:

1.

Siedetemperatur in °C	Mengen in g
unter 230°	30
230 — 240°	162
240 — 250°	538
Summe der Deſtillate	730 g
Rückſtand	642 g
Verluſt	28 g
Angewandte Menge	1400 g

Die Deſtillate waren völlig waſſerhell übergegangen und in den Vorlagen zu einer weißen Maſſe erſtarrt. Der Rückſtand hatte ſich bräunlich gefärbt.

Zur weiteren Fraktionierung wurden die oben erhaltenen Fraktionen aufgeſpalten in ſolche, die von 5 zu 5° übergingen. Der Kolben wurde zunächſt beſchickt

mit dem unter 230° ſiedenden Eſter und in der erſten Vorlage wurden wiederum die Anteile aufgefangen, die unter 230° übergingen. Ein gewiſſer Rückſtand blieb im Kolben und wurde mit den aus dem erſten Deſtillationsgang zwiſchen 230° und 240° aufgefangenen Anteilen vereinigt. Nun wurde daraus wieder ein Vorlauf unter 230° erhalten, je eine bis 235° und bis 240° ſiedende Fraktion und ein Rückſtand, der im Kolben blieb und mit der weiterhin zu deſtillierenden Eſtermenge vereinigt wurde. In dieſer Weiſe wurden ſämtliche fraktionierenden Deſtillationen ſyſtematiſch durchgeführt, wobei beſonders eine etwaige Ueberhitzung dadurch vermieden wurde, daß die Badtemperatur nie mehr als 10 —15° über der Innentemperatur lag.

Die Aufteilung von 5 zu 5 Grad hatte folgendes Ergebnis:

2.

Siedetemperatur in °C	Mengen in g
unter 230	15
230 — 235	74
235 — 240	155
240 — 245	193
245 — 250	180
Summe der Deſtillate	617 g
Rückſtand	99 g
Verluſt	14 g
Angewandte Menge	730 g

Bei der nächſten Deſtillation wurden die Fraktionen von 2,5 zu 2,5° aufgefangen:

3.

Siedetemperatur in °C	Mengen in g
unter 230	9
230 —232,5	23
232,5 —235	77
235 —237,5	35
237,5 —240	76
240 —242,5	79
242,5 —245	118
245 —247,5	82
247,5 —250	55
Summe der Deſtillate	554 g
Rückſtand	47 g
Verluſt	16 g
Angewandte Menge	617 g

Die beiden folgenden Deſtillationen wurden in derſelben Weiſe durchgeführt, d. h. die Deſtillate wiederum von 2,5 bis 2,5° aufgefangen, bei der vierten Deſtillation wurde außerdem der unter 230° übergegangene Vorlauf aufgeſpalten in eine zwiſchen 225 und 227,5° und eine zwiſchen 227,5 und 230° ſiedende Fraktion.

4.

Siedetemperatur in °C	Mengen in g
Unter 225	3,2
225 — 227,5	4
227,5 — 230	20
230 — 232,5	15
232,5 — 235	41
235 — 237,5	55
237,5 — 240	53
240 — 242,5	89
242,5 — 245	106
245 — 247,5	43
247,5 — 250	32
Summe der Deſtillate	461 g
Rückſtand	81 g
Verluſt	12 g
Angewandte Menge	554 g

5.

Fraktion Nr.	Siedetemperatur in °C.	Mengen in g
1.	—	—
2.	225 — 227,5	2,5
3.	227,5 — 230	23
4.	230 — 232,5	10
5.	232,5 — 235	40
6.	235 — 237,5	54
7.	237,5 — 240	43
8.	240 — 242,5	77
9.	242,5 — 245	84
10.	245 — 247,5	66
11.	247,5 — 250	24
Summe der Deſtillate		423 g
Rückſtand		27 g
Verluſt		10,5 g
Angewandte Menge		461 g

Die ſich nach jedesmaliger fraktionierter Deſtillation ergebenden Mengenverhältniſſe der einzelnen Fraktionen ſind in den anliegenden Tabellen graphiſch dargeſtellt: Aus dem Vergleich der Kurven 3 und 4 war zu ſehen,

daß bei der letzten Destillation keine wesentliche Verschiebung in den Mengenverhältnissen eingetreten war, mithin eine Wiederholung der Destillation keine weitergehende Ausspaltung mehr herbeiführen konnte. Aus diesem Grunde wurde hier die Destillation abgebrochen.

Die nunmehr vorliegenden Ester waren völlig weiß, kristallin und rochen sehr schwach aromatisch. Nur die beiden ersten Fraktionen waren gelblich und hatten einen sehr unscharfen niedrigen Schmelzpunkt. Sie enthielten offenbar geringe neutrale Bestandteile, die trotz der voraufgegangenen Extraktionen des Magnesiumsalzes haften geblieben waren, denn der Schmelzpunkt der in ihnen enthaltenen Säuren war scharf. (s. Tabelle unter Nr. IV).

IV. Regeneration der Säuren aus den einzelnen Ester-Fraktionen.

Von jeder Methylester-Fraktion wurden 3 g in 150 ccm Alkohol gelöst und mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge 6—7 Std. auf dem Wasserbade verseift. Der Alkohol wurde abdestilliert, das Salz getrocknet und 6 Std. mit Petroläther extrahiert. Zur Regeneration der freien Säuren wurden die Salze mit starker Salzsäure (2 : 1) übergossen und, mit 50 ccm Benzol überschichtet, mehrere Stunden erwärmt, wobei die Säure sich in dem Benzol löste. Die benzolischen Lösungen wurden dann von der salzsauren getrennt, wiederholt mit heißem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser frei von Salzsäure war, und filtriert. Nach Verjagen des Benzols wurden die Säuren aus 15 ccm Essigester umkristallisiert, aus dem sie sich in kleinen weißen Schüppchen gut kristallisiert abschieden.

Die Schmelzpunkte der einzelnen Ester und der zugehörigen Säuren sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Fraktion Nr.	Schmelzpunkt des Esters	Schmelzpunkt der Säure
1.	(ca. 45)	78
2.	(ca. 50)	78
3.	59°	78
4.	60,5°	78,5
5.	61°	79,5
6.	61,5°	80,5
7.	62°	81

Fraktion Nr.	Schmelzpunkt des Esters	Schmelzpunkt der Säure
8.	62,5°	81,5
9.	63°	82
10.	63,5°	82,5
11.	64°	83

V. Molekulargewichtsbestimmung durch Titration der einzelnen Säuren mit $^1/_{10}$ normaler alkoholischer Kalilauge.

Säure aus der Fraktion Nr. 1
0,3046 g verbrauchen 9,25 ccm KOH (f=0,08661)
0,2274 g „ 6,8 „ „ „
Daraus berechnet sich ein Molekulargewicht zu
1. 382,5
2. 386,3

Säure aus der Fraktion Nr. 2
1. 0,4148 g verbrauchen 12,75 ccm KOH (f=0,08661)
2. 0,4624 g „ 14,05 „ „ „
Daraus berechnet sich ein Molekulargewicht zu
1. 376,8
2. 380,0

Säure aus der Fraktion Nr. 3
1. 0,4640 g verbrauchen 18,6 ccm KOH (f=0,06535)
2. 0,5184 g „ 20,7 „ „ „
Daraus berechnet sich ein Molekulargewicht zu
1. 381,7
2. 383,2

Säure aus der Fraktion Nr. 4
1. 0,3825 g verbrauchen 15,1 ccm KOH (f=0,06535)
2. 0,4811 g „ 19,1 „ „ „
Daraus berechnet sich ein Molekulargewicht zu
1. 387,6
2. 385,5

Säure aus der Fraktion Nr. 5
1. 0,4236 g verbrauchen 16,6 ccm KOH (f=0,06504)
2. 0,3769 g „ 14,65 „ „ „
Daraus berechnet sich ein Molekulargewicht zu
1. 392,4
2. 395,6

Säure aus der Fraktion Nr. 6
1. 0,3797 g verbrauchen 14,7 ccm KOH (f=0,06504)
2. 0,3966 g „ 15,3 „ „ „

Daraus berechnet ſich ein Molekulargewicht zu
1. 397,1
2. 398,6

Säure aus der Fraktion Nr. 7
1. 0,4708 g verbrauchen 17,85 ccm KOH (f=0,06504)
2. 0,4320 g „ 16,3 „ „ „
Daraus berechnet ſich ein Molekulargewicht zu
1. 405,3
2. 407,5

Säure aus der Fraktion Nr. 8
1. 0,3344 g verbrauchen 12,7 ccm KOH (f=0,06504)
2. 0,3800 g „ 14,35 „ „ „
Daraus berechnet ſich ein Molekulargewicht zu
1. 404,8
2. 407,2

Säure aus der Fraktion Nr. 9
1. 0,7592 g verbrauchen 28,3 ccm KOH (f=0,06504)
2. 0,5557 g „ 20,85 „ „ „
Daraus berechnet ſich ein Molekulargewicht zu
1. 412,5
2. 409,8

Säure aus der Fraktion Nr. 10
1. 0,4874 g verbrauchen 17,95 ccm KOH (f=0,06504)
2. 0,4584 g „ 17,0 „ „ „
Daraus berechnet ſich ein Molekulargewicht zu
1. 417,5
2. 414,6

Säure aus der Fraktion Nr. 11
1. 0,3970 g verbrauchen 14,4 ccm KOH (f=0,06504)
2. 0,4112 g „ 15,0 „ „ „
Daraus berechnet ſich ein Molekulargewicht zu
1. 423,9
2. 421,5

Die Mengenkurve der 5. Deſtillation zeigte drei ſcharfe Spitzen, woraus man ſchließen konnte, daß an den Stellen wohl die Anhäufung der Eſter ganz beſtimmter Säuren vorlag. Die durch Titration dieſer Säuren ermittelten Molekulargewichte erwieſen ſich dann auch als nahezu übereinſtimmend mit den theoretiſchen Werten dreier möglicherweiſe vorliegenden Säuren.

Eſterfrakt. Nr.	gefundene Mol. Gew.	theoretiſche Mel. Gew.	für die Säure
3	381,7 383,2	382,53	$C_{25}H_{50}O_2$
6	397,1 398,6	396,55	$C_{26}H_{52}O_2$
9	412,5 409,8	410,57	$C_{27}H_{54}O_2$

VI. Verſuche zur weiteren Aufſpaltung der aus der Eſterfraktion Nr. 6 gewonnenen Säure.

a) Darſtellung des Cyclohexanoleſters.

20 g der aus der Eſterfraktion gewonnenen Säure wurden in 100 g chemiſch reinem Cyclohexanol gelöſt und durch die Löſung bei 120° ca. 45 Min. lang ein lebhafter Strom von trocknem Salzſäuregas geleitet. Die Löſung wurde bis zur Entfernung der Salzſäure mit mäßig warmem Waſſer gewaſchen und durch ein trockenes Faltenfilter gegoſſen. Darauf wurde das Cyclohexanol im Vakuum abdeſtilliert und der Eſter (18,5 g) aus Eſſigeſter (150 ccm) umkriſtalliſiert. Die Mutterlauge wurde noch zweimal eingeengt und die dann abgeſchiedenen Kriſtalle ſchmolzen wie die der erſten Kriſtalliſation bei 53—53,5°. Alle Kriſtalliſationen wurden deshalb vereinigt und der fraktionierten Deſtillation unterworfen. — Zur Feſtſtellung, ob die Vereſterung vollſtändig war, wurde die Säurezahl beſtimmt; es wurde keine Kalilauge verbraucht. Der Eſter enthielt demnach keine freie Säure mehr.

b) Fraktionierte Deſtillation.

Die fraktionierte Deſtillation wurde in der von mir ſchon benutzten Apparatur vorgenommen und nur ein kleinerer Claiſenkolben verwandt. Auch hierbei wurde die Kapillare mit Kohlendioxyd geſpeiſt. Das Vakuum betrug 0,1 mm Queckſilber. Der Eſter begann bei 210 bis 215° zu ſieden, wurde in drei Fraktionen zerlegt, und die Deſtillation bei 225° abgebrochen. Das Deſtillationsergebnis iſt in folgender Tabelle zuſammengeſtellt:

Fraktion Nr.	Siedetemperatur in °C	Mengen in g
1.	unter 220	1,6
2.	220 —222,5	5,0
3.	222,5 —225	4,5
Summe der Deſtillate		11,1 g
Rückſtand		3,5 g
Verluſt		1,4 g
Angewandte Menge		16 g

Die Deſtillate waren rein weiß, der Rückſtand gelb gefärbt. Die einzelnen Fraktionen wurden in der bisher angewandten Weiſe mit alkoholiſcher Kalilauge verſeift, die Salze mit Benzol extrahiert und mit Salzſäure zerſetzt. Die ſo regenerierten Säuren wurden aus wenig Eſſigeſter umkriſtalliſiert.

c) Schmelzpunkte und Molekulargewichte.

Säure aus der Fraktion Nr. 1
Schmelzpunkt 80,5—81°
1. 0,2610 g verbrauchen 6,45 ccm KOH (f=0,10234)
2. 0,1642 g „ 4,05 „ „ „
Daraus berechnet ſich ein Molekulargewicht zu
1. 395,4
2. 396,2

Säure aus der Fraktion Nr. 2
Schmelzpunkt 80,5—81°
1. 0,2372 g verbrauchen 5,9 ccm KOH (f=0,10234)
2. 0,3090 g „ 7,65 „ „ „
Daraus berechnet ſich ein Molekulargewicht zu
1. 392,8
2. 394,7

Säure aus der Fraktion Nr. 3
Schmelzpunkt 81—81,5°
1. 0,3912 g verbrauchen 9,55 ccm KOH (f=0,10234)
2. 0,4424 g „ 10,7 „ „ „
Daraus berechnet ſich ein Molekulargewicht zu
1. 400,3
2. 402,5

Säure aus dem Rückſtand:
Schmelzpunkt 81,5—82°
1. 0,3742 g verbrauchen 9,00 ccm KOH (f=0,10234)
2. 0,3954 g „ 9,55 „ „ „

Daraus berechnet ſich ein Molekulargewicht zu
1. 406,3
3. 404,6

VII. Versuche zur weiteren Aufſpaltung der aus der Eſterfraktion Nr. 9 gewonnenen Säure.

a) Darſtellung des Cyclohexanoleſters.

15 g der aus der Eſterfraktion Nr. 9 regenerierten Säure (Schmelzpunkt 82) wurden in der oben beſchriebenen Weiſe mit chemiſch reinem Cyclohexanol vereſtert. Der aus Eſſigeſter umkriſtalliſierte Eſter ſchmolz bei 56,5—57°. Eine Probe enthielt keine freie Säure, die Vereſtung war vollſtändig.

b) Fraktionierte Deſtillation.

Die Deſtillation wurde wie oben durchgeführt. Der Eſter begann bei 225° zu ſieden, wurde in drei Fraktionen zerlegt und die Deſtillation bei 235° abgebrochen.

Fraktion Nr.	Siedetemperatur in °C	Mengen in g
1.	228 —230	1,5
2.	230 —232,5	2,5
3.	232,5—235	4,0
Summe der Deſtillate		8,0 g
Rückſtand		3,5 g
Verluſt		1,5 g
Angewandte Menge		13,0 g

Auch hier waren die Deſtillate rein weiß, der Rückſtand gelblich gefärbt. Die Säuren wurden in der üblichen Weiſe regeneriert und einmal aus Eſſigeſter umkriſtalliſiert.

c) Schmelzpunkte und Molekulargewichte.

Säure aus der Fraktion Nr. 1
Schmelzpunkt 81—81,5°
1. 0,3658 g verbrauchen 8,90 ccm KOH (f=0,10135)
2. 0,3902 g „ 9,45 „ „ „
Daraus berechnet ſich ein Molekulargewicht zu
1. 405,5
2. 407,4

Säure aus der Fraktion Nr. 2
Schmelzpunkt 81—81,5°
1. 0,3758 g verbrauchen 9,05 ccm KOH (f=0,10135)
2. 0,3674 g „ 8,85 „ „ „
Daraus berechnet ſich ein Molekulargewicht zu
1. 409,7
2. 409,6

Säure aus der Fraktion Nr. 3
Schmelzpunkt 81,5—82°
1. 0,4610 g verbrauchen 11,1 ccm KOH (f=0,10135)
2. 0,4542 g „ 10,9 „ „ „
Daraus berechnet ſich ein Molekulargewicht zu
1. 409,8
2. 411,1

Säure aus dem Rückſtand:
Schmelzpunkt 82—82,5°
1. 0,4864 g verbrauchen 11,6 ccm KOH (f=0,10135)
2. 0,4706 g „ 11,20 „ „ „
Daraus berechnet ſich ein Molekulargewicht zu
1. 413,7
2. 414,6

VIII. Derivate der Säure $C_{25}H_{50}O_2$

a) Äthyleſter.

2 g Säure wurden gelöſt in 100 ccm Alkohol und in die kochende Löſung trockenes Salzſäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei ſchied ſich der Eſter z. T. ſchon als feine Tröpfchen auf dem Alkohol aus. Nach dem Erkalten wurde abgeſaugt, auf Waſſer umgeſchmolzen und aus 400 ccm Alkohol umkriſtalliſiert; der Eſter ſchied ſich daraus in ſehr feinen Nädelchen ab, deren Schmelzpunkt bei 57° lag. Ausbeute 1,5 g.

b) Säurechlorid.

3 g Säure wurden in einem Reagierrohr mit Anſatz mit 12 g Thionylchlorid übergoſſen und unter Abſchluß von Feuchtigkeit 2 Std. auf 60° erwärmt, wobei Löſung eintrat. Zur Entfernung des überſchüſſigen Tionylchlorids wurde ein trockner Luftſtrom vermittels einer Kapillare durch das Reaktionsprodukt geſaugt, während das Reagierrohr im ſiedenden Waſſerbade erhitzt wurde. Die Maſſe wurde auf einen Tonteller geſtrichen, in getrocknetem Äther gelöſt, mit Eis gekühlt und abgeſaugt. Das Chlorid kriſtalliſierte in feinen Nadeln,

die bei 57—58° ſchmolzen; es war in Benzol und Benzin leicht, in Aether ſchwer löslich. Da ſich das Chlorid an der Luft teilweiſe zerſetzt, wurde auf eine Chlorbeſtimmung verzichtet. Ausbeute 2,5 g.

c) Säureamid.

3 g des rohen Säurechlorids wurden geſchmolzen und tropfenweiſe in 30 ccm konzentrierten Amoniak (ſpez. Gew. 0,91) gegoſſen. Nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde auf dem ſiedenden Waſſerbade erhitzt, erkalten gelaſſen, abgeſaugt und das Amid aus 700 ccm Alkohol umkriſtalliſiert, in dem es ſehr ſchwer löslich iſt. Der Schmelzpunkt lag bei 109,5°. Ausbeute 1,3 g.

Stickſtoffbeſtimmung:

0,1446 g Subſtanz ergaben 4,6 ccm N
(b = 755, t = 24°).

gefunden: 3,52% N
berechnet: 3,67% N

d) α-Bromſäure.

5 g Säure wurden verrieben mit 0,5 g trocknem rotem Phosphor und in ein Kölbchen gebracht, das mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verſchloſſen war, in dem ſich ein Chlorkalziumrohr und ein kleiner Tropftrichter befanden. Das Kölbchen ſtand in einem Waſſerbade. Während 3 Std. wurden unter gleichzeitiger Erwärmung 12 g Brom allmählich zugetropft und noch eine Stunde auf dem ſiedenden Waſſerbade erwärmt. Dann wurde das Reaktionsprodukt zur Zerſetzung des Bromſäurebromids in ½ l kalten Waſſers gegoſſen und durch kurzes Erwärmen und Kaltrühren mehrmals mit Waſſer gewaſchen, bis dasſelbe kein Brom mehr aufnahm. Die Bromſäure wurde dann einigemal aus Eiseſſig umkriſtalliſiert, aus der ſie ſich anfänglich ſchleimig, dann aber in ſehr feinen Blättchen gut kriſtalliſiert abſchied. Ausbeute 3 g. Der Schmelzpunkt lag bei 71°. Die α-Bromſäure löſte ſich in Benzol, Benzin Eiseſſig und Eſſigeſter in der Hitze leicht, in der Kälte ſchwer.

Molekulargewichtsbeſtimmung:

1. 0,2820 g verbrauchen 6,05 ccm KOH (f = 0,10061)
2. 0,2790 g „ 6,0 „ „ „

Daraus ergibt ſich ein Molekulargewicht zu

1. 463,3
2. 462,2

Berechnet für $C_{25}H_{49}BrO_2$: 461,4

Da sich die α-Bromsäure mit $^1/_{10}$ nom. alkoholischer Kalilauge verseifen läßt, wurde das Brom durch Titration der Verseifungszahl bestimmt. Die beiden Proben wurden nach der Neutralisation mit 25 ccm derselben Kalilauge versetzt und gleichzeitig mit zwei Blindproben 5 Std. gekocht, und die Kalilauge mit $^1/_{10}$ norm. Salzsäure zurücktitriert. Es ergaben sich folgende Werte:

1. verbraucht 15,55 ccm Salzsäure (f = 0,1233)
2. „ 15,6 „ „ „
Blindprobe 1. „ 20,4 „ „ „
„ 2. „ 20,4 „ „ „

Daraus ergibt sich ein Bromgehalt zu

1. 16,95 % Br.
2. 16,95 % Br.

Berechnet für $C_{25}H_{49}BrO_2$: 17,32 % Br.

e) Kuppelung des Säurechlorids mit Phenetol-azo-Phenol.

10 g p-Phenetidin wurden in 16 ccm conc. Salzsäure und 100 ccm Wasser gelöst und mit Natriumnitritlösung diazotiert; dazu werden 6,9 g Phenol gegeben, das vorher mit Kalilauge neutralisiert war. Dabei fiel der Monoäthyläther des p-p' Dioxyazobenzols gelb aus, der abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 124°.

1,2 g davon wurden in 15 ccm trocknen Benzols gelöst und mit einer Lösung von 2 g Säurechlorid in 15 ccm trocknen Benzols versetzt. Nach Zugabe einiger Tropfen Pyridin fiel das Kupplungsprodukt mit gelber Farbe aus. Das Benzol wurde verdampft und das Reaktionsprodukt drei mal aus 500 ccm Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 1,5 g. Der Schmelzpunkt lag bei 95,5°.

Stickstoffbestimmung:

0,1546 g Substanz ergaben 6,15 ccm N
(b = 751; t = 18°).

gefunden: 4,51 % N
berechnet: 4,62 % N

Der Körper hatte keine flüssig-kristallinen Eigenschaften.

IX. Derivate der Säure $C_{20}H_{52}O_3$.

a) Äthylester.

Darstellung wie unter VIIIa Schmelzpunkt 59°.

b) Säurechlorid.

Darstellung wie unter VIIIb Schmelzpunkt 59—60°. Es wurde aus den oben angegebenen Gründen nicht weiter untersucht.

c) Säureamid.

Darstellung wie unter VIIIc. Schmelzpunkt 110,5°.

Stickstoffbestimmung:

0,2664 g Substanz ergaben 8,2 ccm N (b = 748; t = 21)

gefunden: 3,43 % N
berechnet: 3,54 % N

d) Bromsäure.

Darstellung wie unter VIIId beschrieben. Schmelzpunkt 73,5°.

Molekulargewichtsbestimmung:

1. 0,4846 g verbrauchen 10,15 ccm KOH (f = 0,10064)
2. 0,5264 g „ 11,05 „ „ „

Daraus ergibt sich ein Molekulargewicht zu

1. 474,5
2. 473,5

Berechnet für $C_{26}H_{51}BrO_2$: 475,46

Zur Brombestimmung wurden dieselben Proben mit 25 ccm $^1/_{10}$ norm. Kalilauge 5 Std. gekocht und der Verbrauch an Kalilauge mit $^1/_{10}$ norm. Salzsäure zurücktitriert.

1. verbraucht 12,05 ccm HCl (f = 0,1233)
2. „ 11,55 „ „ „
Blindprobe „ 20,4 „ „ „

Daraus ergibt sich ein Bromgehalt zu

1. 16,98 %
2. 16,57 %

Berechnet für $C_{26}H_{51}BrO_2$: 16,81 % Br.

e) Kupplungsprodukt des Säurechlorids mit Phenetol-azo-Phenol.

Darstellung wie unter VIIIe beschrieben. Der Körper schmolz bei 94,5° und zeigte keine flüssig kristallinen Eigenschaften.

Stickstoffbestimmung:

1. 0,2401 g ergaben 5,7 ccm N (b = 742, t = 17°)
2. 0,3374 g „ 7,55 „ N (b = 743, t = 18°)
3. 0,1459 g „ 3,57 „ N (b = 747, t = 25°)

gefunden: 1. 2,67 % N; berechnet: 4,52 % N
2. 2,52 % N
3. 2,66 % N

Hier lag alſo kein reiner Körper vor; auf ſeine nochmalige Darſtellung wurde aber verzichtet, da er lediglich zur Unterſuchung flüſſigkriſtalliner Eigenſchaften dienen ſollte.

X. Derivate der Säure $C_{27}H_{54}O_2$.

a) Äthyleſter.

Darſtellung wie unter VIIIa beſchrieben. Schmelzpunkt 62,5°.

b) Säurechlorid.

Darſtellung wie unter VIIIb beſchrieben; Schmelzpunkt 61—62°.

c) Säureamid.

Darſtellung wie unter VIIIc beſchrieben; Schmelzpunkt 111°.

Stickſtoffbeſtimmung:

0,2600 g Subſtanz ergaben 7,95 ccm N
(b = 749; t = 24°)

gefunden: 3,36 % N
berechnet: 3,42 % N

d) α-Bromſäure.

Darſtellung wie unter VIIId beſchrieben; Schmelzpunkt 75°.

Molekulargewichtsbeſtimmung:

1. 0,3384 g verbrauchen 6,9 ccm KOH (f = 0,10061)
2. 0,3660 g „ 7,6 „ „ „

Daraus ergibt ſich ein Molekulargewicht zu

1. 487,5
2. 491,6

Berechnet für $C_{27}H_{53}BrO_2$: 489,48

Zur Brombeſtimmung wurden dieſelben Proben mit 25 ccm 1/10 norm. Kalilauge zerſetzt und nach 5 ſtündigem Kochen der Verbrauch an Kalilauge mit 1/10 norm. Salzſäure zurücktitriert.

	1.	verbraucht	14,85	ccm HCl	(f = 0,1233)
	2.	„	14,50	„ „	„
Blindprobe	1.	„	20,35	„ „	„
„	2.	„	20,35	„ „	„

Daraus ergibt ſich ein Bromgehalt zu
1. 16,02 % Br 2. 15,75 % Br
Berechnet für $C_{27}H_{33}BrO_2$: 16,33 % Br

e) Kuppelung des Säurechlorids mit Phenetol =azo=Phenol.

Der Körper wurde wie unter VIII e angegeben dargeſtellt und ſchmolz bei 98°. Er zeigte keine flüſſig kriſtallinen Eigenſchaften.

Stickſtoffbeſtimmung:
0,2141 g Subſtanz ergaben 8,65 ccm N
(b = 750, t = 25°)
gefunden: 4,42 % N
berechnet: 4,41 % N

Bemerkung: Die Stickſtoffbeſtimmungen wurden im Hauptlaboratorium, Gerſtewitz, der Riebeckſchen Montan=Werke ausgeführt, da das hieſige Laboratorium keine Verbrennungseinrichtung beſitzt.